José Manuel Casillos Martin 10-Sep-17

Modelado Molecular

Tarea 1.

6.8 Utilice la función variacional $\phi = x^k(l-x)^k$ para una partícula en una caja con longitud l.

a) Demuestre que la integral variacional es $\left(\frac{\hbar^2}{ml^2}\right)\left(\frac{4k^2+k}{2k-1}\right)$

b) Obtenga el valor óptimo de k y calcule % error para E_0.

a) $W = \frac{\int \phi^* H \phi \, dx}{\int \phi^* \phi \, dx}$

Tips: $\int_0^l x^s(l-x)^t dx = l^{s+t+1} \frac{\Gamma(s+1)\Gamma(t+1)}{\Gamma(s+t+2)}$

$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$

• $\int \phi^* H \phi \, dx = \int_0^l x^k (l-x)^k \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\right) \frac{\partial^2}{\partial x^2}[x^k(l-x)^k] dx$

$\frac{\partial^2}{\partial x^2}[x^k(l-x)^k] = k(k-1)x^{k-2}(l-x)^k - 2k^2 x^{k-1}(l-x)^{k-1} + k(k-1)x^k(l-x)^{k-2}$

$\frac{-\hbar^2}{2m}\int_0^l \underbrace{k(k-1)x^{2k-2}(l-x)^{2k}}_{1} \underbrace{- 2k^2 x^{2k-1}(l-x)^{2k-1}}_{2} \underbrace{+ k(k-1)x^{2k}(l-x)^{2k-2}}_{3} dx$

1) $\int_0^l k(k-1)x^{2k-2}(l-x)^{2k} dx = l^{4k-1}\frac{\Gamma(2k-1)\Gamma(2k+1)}{\Gamma(4k)} = k(k-1)\frac{l^{4k-1}(2k)\Gamma(2k)^2}{(2k-1)\Gamma(4k)}$

2) $\int_0^l -2k^2 x^{2k-1}(l-x)^{2k-1} dx = \frac{-2k^2 l^{4k-1}\Gamma(2k)^2}{\Gamma(4k)}$

3) $\int_0^l k(k-1)x^{2k}(l-x)^{2k-2} dx = k(k-1)\frac{l^{4k-1}(2k)\Gamma(2k)^2}{(2k-1)\Gamma(4k)}$

$\frac{-\hbar^2}{2m}\left[\frac{2k(k-1)l^{4k-1}(2k)\Gamma(2k)^2}{(2k-1)\Gamma(4k)} - \frac{2k^2 l^{4k-1}\Gamma(2k)^2}{\Gamma(4k)}\right] = \frac{-\hbar^2}{2m}\left[\frac{l^{4k-1}\Gamma(2k)^2}{\Gamma(4k)}\right]\left(\frac{-2k^2}{2k-1}\right)$

• $\int \phi^* \phi \, dx = \int_0^l x^{2k}(l-k)^{2k} dx = \frac{l^{4k+1}\Gamma(2k+1)^2}{\Gamma(4k+2)} = \frac{l^{4k+1}(4k^2)\Gamma(2k)^2}{(4k+1)(4k)\Gamma(4k)}$

$W = \frac{\left[\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{l^{4k-1}\Gamma(2k)^2}{\Gamma(4k)}\right]\left(\frac{2k^2}{2k-1}\right)\right]}{\left[\frac{l^{4k+1}\, k\,\Gamma(2k)^2}{(4k+1)\Gamma(4k)}\right]} = \frac{\hbar^2}{2ml^2}\left[\frac{2k(4k+1)}{2k-1}\right] = \boxed{\frac{\hbar^2}{ml^2}\left(\frac{4k^2+k}{2k-1}\right)}$

b) $\frac{dW}{dk} = \frac{\hbar^2}{ml^2}\left[\frac{8k+1}{2k-1} - \frac{(4k^2+k)(2)}{(2k-1)^2}\right] = 0$ $\quad E_{exacta} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}$

$(8k+1)(2k-1) - 8k^2 - 2k^2 = 0 \Rightarrow k_1 = 1.1124 \quad k_2 = -0.1124$

$W_1(k=k_1) = 4.9495\frac{\hbar^2}{ml^2}$ $\quad Error_1 = \left(\frac{4.9495 - \pi^2/2}{\pi^2/2}\right)(100) = \boxed{0.29\%}$

$W_2(k=k_2) = \frac{\hbar^2}{ml^2}(0.0505)$ $\quad Error_2 = \left(\frac{0.0505 - \pi^2/2}{\pi^2/2}\right)(100) = -98.98\%$

8.9 La aplicación de la función variacional $\phi = e^{-cx^2}$ a un problema con $V = af(x)$, donde $a>0$ y $f(x)$ una función de x proporciona $W = \frac{c\hbar^2}{2m} + \frac{15a}{64c^3}$. Obtenga el valor mínimo de W para esta función variacional.

$$\frac{\partial W}{\partial c} = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{45a}{64c^4} = 0 \rightarrow \frac{45a}{64c^4} = \frac{\hbar^2}{2m} \qquad c^4 = \frac{45am}{32\hbar^2} \qquad C = \sqrt[4]{\frac{45am}{32\hbar^2}}$$

$$C_1 = +\sqrt[4]{\frac{45am}{32\hbar^2}} \qquad C_2 = -\sqrt[4]{\frac{45am}{32\hbar^2}} \qquad C_3 \text{ y } C_4 \text{ imaginarios.}$$

C_2 minimiza la energía $\quad W = -\left[\sqrt[4]{\frac{45am}{32\hbar^2}}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) + \frac{15a}{64}\left(\frac{32\hbar^2}{45am}\right)^{3/4}\right]$

8.11 a) Aplique $\phi = \frac{1}{a^2+x^2}$ al oscilador armónico 1-D. Minimice la integral variacional con el parametro a y calcule % error.

b) Deduzca la segunda integral derivando la integral de la parte a) respecto a a.

$$W = \frac{\int \phi^* H \phi dx}{\int \phi^* \phi dx} \qquad H = \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}$$

- $\int \phi^* H \phi \, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{1}{a^2+x^2}\right)\left[\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\right)\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{1}{a^2+x^2}\right) + \frac{m\omega^2 x^2}{2(a^2+x^2)}\right] dx$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{-\hbar^2}{2m}\left[\frac{8x^2}{(a^2+x^2)^4} - \frac{2}{(a^2+x^2)^3}\right] + \left(\frac{m\omega^2}{2}\right)\frac{x^2}{a^2+x^2}\, dx = \frac{\hbar^2\pi}{16ma} + \frac{m\omega^2\pi}{8a}$$

- $\int \phi^* \phi \, dx = \int_0^\infty \frac{1}{(a^2+x^2)^2} dx = \frac{\pi}{4a^3}$

$$W = \frac{\frac{\hbar^2\pi}{16ma} + \frac{m\omega^2\pi}{8a}}{\pi/4a^3} = \frac{\hbar^2 a^{-2}}{4m} + \frac{m\omega^2 a^2}{2}$$

$$\frac{dw}{da} = \frac{-2\hbar^2}{4ma^3} + m\omega^2 a = 0 \implies a = \sqrt[4]{\frac{\hbar^2}{2m^2\omega^2}}$$

$$W_{min} = W\left(a = \sqrt[4]{\hbar^2/2m^2\omega^2}\right) = \frac{\hbar\omega\sqrt{2}}{2} \qquad E_{base} = \frac{\hbar\omega}{2} \qquad Error = \left(\frac{1/\sqrt{2} - 1/2}{1/2}\right)(100) = 41.42\%$$

b) $\int_0^\infty \frac{1}{(x^2+a^2)^2} dx = \frac{\pi}{4a^3}$

$$\frac{d}{da}\int_0^\infty \frac{1}{(x^2+a^2)^2} dx = \frac{d}{da}\left(\frac{\pi}{4a^3}\right)$$

$$\int_0^\infty \frac{\partial}{\partial a}\left(\frac{1}{x^2+a^2}\right)^2 dx = -\frac{3\pi}{4a^4} \rightarrow \int_0^\infty \frac{-4a}{(x^2+a^2)^3} dx = -\frac{3\pi}{4a^4}$$

$$\int_0^\infty \frac{1}{(x^2+a^2)^3} dx = \frac{3\pi}{16a^5}$$

José Manuel Casillas Martín 12-Sep-17

8.14 a) Para el estado fundamental del átomo de hidrógeno utilice la función de prueba gaussiana $\phi = e^{-cr^2/a_0^2}$.
Optimice la cte c y calcule el % de error de la energía.

b) Multiplique la ~~integral~~ función anterior por el armónico esférico Y_2^0 y minimice la integral variacional. ¿Para qué estado del átomo de hidrógeno se obtiene, en este caso, un límite superior de la energía?

a) $\phi = e^{-cr^2/a_0^2}$

$$W = \frac{\int \phi^* H \phi \, dr}{\int \phi^* \phi \, dr} \qquad H = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{ke^2}{r}$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \left(\frac{1}{r^2 \operatorname{sen}\theta}\right)\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\operatorname{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

$$\int \phi^* \phi \, dr = \int_0^\infty e^{-2cr^2/a_0^2} = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}\sqrt{\frac{a_0^2}{2c}} = \frac{1}{2}a_0\sqrt{\frac{\pi}{2c}} = a_0\sqrt{\frac{\pi}{8c}}$$

$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} e^{-cr^2/a_0^2}\right] = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[\left(\frac{-2cr^3}{a_0^2}\right) e^{-cr^2/a_0^2}\right]$$

$$= \frac{1}{r^2}\left[\frac{-6cr^2}{a_0^2} e^{-cr^2/a_0^2} + \frac{4c^2r^4}{a_0^4} e^{-cr^2/a_0^2}\right] = \left[\frac{4c^2r^2}{a_0^4} e^{-cr^2/a_0^2} - \frac{6c}{a_0^2} e^{-cr^2/a_0^2}\right]$$

$$\int_0^\infty \phi^* H \phi \, dr = \frac{-\hbar^2}{2m}\int_0^\infty \Bigg(\underbrace{\frac{4c^2r^2}{a_0^4} e^{-2cr^2/a_0^2}}_{1} \underbrace{- \frac{6c}{a_0^2} e^{-2cr^2/a_0^2}}_{2}\Bigg) - \Bigg(\underbrace{\frac{ke^2}{r} e^{-2cr^2/a_0^2}}_{3}\Bigg) dr$$

1) $$\frac{-\hbar^2}{2m}\int_0^\infty \frac{4c^2r^2}{a_0^4} e^{-2cr^2/a_0^2} = \frac{-2\hbar^2c^2}{ma_0^4}\frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(\frac{a_0^2}{2c}\right)^{3/2} = \frac{-\hbar^2c^2}{2ma_0^4}\frac{\sqrt{\pi}(a_0^3)}{(2c)^{3/2}} = \frac{-\hbar^2}{2ma_0}\sqrt{\frac{c\pi}{8}}$$

2) $$\frac{-\hbar^2}{2m}\int_0^\infty \left(-\frac{6c}{a_0^2} e^{-2cr^2/a_0^2}\right) dr = \frac{+3\hbar^2c}{ma_0^2}\left(\frac{1}{2}\right)\sqrt{\frac{\pi a_0^2}{2c}} = \frac{-3\hbar^2c\, a_0}{2ma_0^2}\sqrt{\frac{\pi}{2c}} = \frac{-3\hbar^2}{2ma_0}\sqrt{\frac{c\pi}{2}}$$

$$1)+2) = \frac{+6\hbar^2}{2ma_0}\sqrt{\frac{c\pi}{8}} - \frac{\hbar^2}{2ma_0}\sqrt{\frac{c\pi}{8}} = \frac{5\hbar^2}{2ma_0}\sqrt{\frac{\pi}{8}}\sqrt{c}$$

$$\frac{\partial}{\partial c}\left(\frac{5\hbar^2}{2ma_0}\sqrt{\frac{\pi}{8}}\sqrt{c}\right) = \frac{5\hbar^2}{2ma_0}\sqrt{\frac{\pi}{8}}\frac{1}{2\sqrt{c}} = \frac{5\hbar^2}{4ma_0}\sqrt{\frac{\pi}{8c}}$$

3) $\displaystyle\int_0^\infty \frac{-ke^2}{r} e^{-2cr^2/a_0^2}\,dr = \frac{-ke^2}{2c''} = \frac{-ke^2}{4c'} = \frac{-ke^2 a_0^2}{4c}$

$$\frac{\partial}{\partial c}\int_0^\infty \frac{-ke^2}{r} e^{-2cr^2/a_0^2}\,dr = -ke^2\int_0^\infty \frac{\partial}{\partial c}\frac{e^{-2cr^2/a_0^2}}{r}\,dr = -ke^2\int_0^\infty \frac{-2r^2}{a_0^2}\left(\frac{1}{r}\right)e^{-2cr^2/a_0^2}\,dr$$

$$= \frac{2ke^2}{a_0^2}\int_0^\infty r\,e^{-2cr^2/a_0^2}\,dr = \frac{\cancel{2}ke^2}{\cancel{a_0^2}}\left(\frac{1}{\cancel{2}}\right)\left(\frac{\cancel{a_0^2}}{2c}\right) = \frac{ke^2}{2c}$$

1)+2)+3) $\displaystyle\frac{5\hbar^2}{4ma_0}\sqrt{\frac{\pi}{8c}} + \frac{ke^2}{2c} = 0$

$$\frac{5\hbar^2}{4ma_0}\sqrt{\frac{\pi}{8c}} = \frac{-ke^2}{2c}$$

$$\sqrt{c} = \left(\frac{-ke^2}{2}\right)\left(\frac{4ma_0}{5\hbar^2}\sqrt{\frac{8}{\pi}}\right)$$

$$c = \left(\frac{k^2e^4}{4}\right)\left(\frac{16m^2a_0^2}{25\hbar^4}\right)\left(\frac{8}{\pi}\right) = \frac{32k^2e^4m^2a_0^2}{25\hbar^4\pi} \qquad a_0 = \frac{\hbar^2}{kme^2}$$

$$c = \left(\frac{32}{25\pi}\right)(a_0^2)\left(\frac{k^2m^2e^4}{\hbar^4}\right) = \left(\frac{32}{25\pi}\right)\left(\frac{a_0^2}{a_0^2}\right) = \underline{\frac{32}{25\pi}}$$

José Manuel Casillas Martín 12-Sep-2017

8.26 Para el problema 8.5 con $V_0 = \frac{\hbar^2}{m l^2}$ considere la función variacional lineal $\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 = c_1\left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{l}\right) + c_2\left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{3\pi x}{l}\right)$ en $0 \le x \le l$

a) Explique porque esta función variacional dara límites superiores a las energías E_1 y E_3 en la secuencia. (8.61)

b) Explique por qué f_1 y f_2 son ortonormales

c) Nótese que $\langle f_i | \hat{H} | f_j \rangle = \langle f_i | \hat{T} | f_j \rangle + \langle f_i | V | f_j \rangle$. Explique porque $\hat{T} f_i = \varepsilon_j f_j$ (para $0 \le x \le l$) y obtenga ε_1 y ε_2 de $\hat{T}$. Demuestre que $\langle f_i | \hat{T} | f_j \rangle = \delta_{ij} \varepsilon_j$

8.5 Sistema 1-D. $V = V_0$ para $\frac{1}{4}l \le x \le \frac{3}{4}l$, $V = 0$ para $0 \le x \le \frac{1}{4}l$ y $\frac{3}{4}l \le x \le l$ y $V = \infty$ en cualquier otra parte. $\phi_1 = \sqrt{\frac{2}{l}} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{l}\right)$ $V_0 = \frac{\hbar^2}{m l^2}$

E_0 exacta: $5.75034\, \hbar^2/ml^2$

a) Dada la demostración del método de variaciones

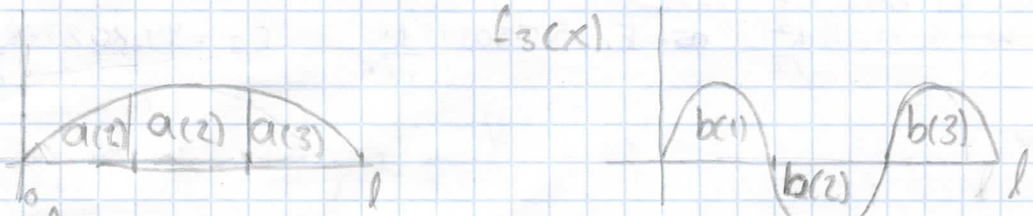
$$(1) \quad \frac{\int \phi_m^* H \phi_m d\tau}{\int \phi_m^* \phi_m d\tau} = W_m \ge E_n$$

y sabiendo que las soluciones exactas son $\psi_n = a_n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{l} x\right)$, $E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{m l^2}$

entonces usando este método con la función $\phi = c_1 \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{l}\right) + c_2 \operatorname{sen}\left(\frac{3\pi x}{l}\right)$ corresponderían a la seguiente función $\phi = c_1 f_1 + c_3 f_3$

y por la demostración (1) entonces tendriamos $W_1 \ge E_1$ y $W_3 \ge E_3$

b) $f_1(x)$



La integral $\int_0^l f_1(x) f_3(x) dx$ se puede analizar viendo la forma gráfica de las funciones y percatarse que $\int_{l/3}^{2l/3} f_1(x) f_3(x) dx \le 0$

y que $\int_0^{l/3} f_1(x) f_3(x) dx = \int_{2l/3}^{l} f_1(x) f_3(x) \ge 0$

Al resolver la integral te das cuenta que $2\int_0^{l/3} f_1(x) f_3(x) dx = -\int_{l/3}^{2l/3} f_1(x) f_3(x) dx$ y por lo tanto la integral da cero y $f_1(x)$ es ortogonal a f_3.

En general, se sabe que todas las funciones de la forma $\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$ son ortogonales a las funciones $\text{sen}\left(\frac{m\pi x}{l}\right)$ en el intervalo $0 \le x \le l$ siempre que $n \neq m$.

c) Dado que en el proplema original $V=0$ $0 \le x \le l$ y $V=\infty$ en cualquier otra región, entonces se tiene:

$$H = T = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

y entonces la ecuación de eigenvalores es $\underline{\hat{H} f_j = \hat{T} f_j = \varepsilon_j f_j}$

Dado que f es de la forma $C\,\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$ entonces,

$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right)\right] = C'\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right) = f'$ y entonces:

$$\langle f_n | T | f_m \rangle = \varepsilon_m \langle f_n | f_m \rangle = \underline{\varepsilon_m \delta_{nm}}$$

Calcular ε_1 y ε_2

$$\langle f_n | T | f_n \rangle = \int_0^l \frac{2}{l}\,\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right)\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right)dx = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{m l^3}\int_0^l \text{sen}^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right)dx$$

$$= \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{m l^3}\left\{\frac{1}{2}\int_0^l\left[1 - \cos\left(\frac{2n\pi x}{l}\right)\right]dx = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2 m l^3}\left[x - \left(\frac{l}{2n\pi}\right)\text{sen}\left(\frac{2n\pi x}{l}\right)\right]\right|_0^l$$

$$= \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2 m l^3}\left[l - \frac{1}{2n\pi}\cancel{\text{sen}(2n\pi)}\right] = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2 m l^2}$$

$$\varepsilon_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m l^2} \qquad \varepsilon_2 = \frac{2\hbar^2 \pi^2}{m l^2}$$

d) Obtenga las funciones ϕ_1 y ϕ_2 que corresponden a W_1 y W_2. Compare con las energías exactas

~~$W = 5.753112 \frac{\hbar^2}{ml^2}$~~ $\varepsilon_1 = 5.750345 \frac{\hbar^2}{ml^2}$ y $\varepsilon_3 = 44.808373 \frac{\hbar^2}{ml^2}$

Programar límites para V y resolver en la computadora